

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-78261

(43)公開日 平成5年(1993)3月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 B 37/04	B	7419-4H		
C 0 7 C 2/86				
13/567		8619-4H		
15/50		8619-4H		
15/52		8619-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-21673

(22)出願日 平成3年(1991)1月21日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 富樫 博靖

和歌山県和歌山市西浜1450

(72)発明者 山崎 晴正

和歌山県和歌山市松ヶ丘1丁目7-19

(72)発明者 三島 雅之

和歌山県和歌山市西浜1450

(72)発明者 青木 克敏

和歌山県和歌山市西浜1130

(74)代理人 弁理士 細田 芳徳

(54)【発明の名称】 三置換スチリル化合物の製造方法

(57)【要約】

【構成】トリハロゲン化ベンゼンとビニル化合物をVIII族の遷移金属化合物、トリアリールホスフィンおよび塩基性物質の存在下に反応させることにより、三置換スチリル化合物を製造する方法を提供する。

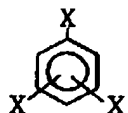
【効果】本発明の製造方法により三置換スチリル化合物を高収率、高純度で得ることができる。本発明の製造方法により得られた該化合物は高純度であるので、電子写真感光体の電荷輸送材として用いた場合、感光特性において高感度、残留電位の低下が達成できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)

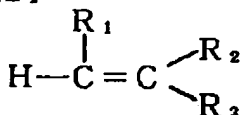
【化1】



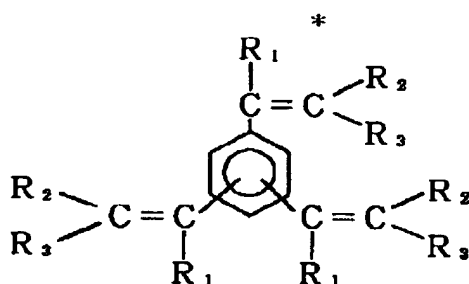
(1)

(式中、Xは同一もしくは相異なって、塩素原子、臭素原子あるいはヨウ素原子を表す。)で示されるトリハロゲン化ベンゼンと、一般式(2)

【化2】



(2)



(3)

(式中、R₁、R₂、およびR₃は前記と同じ)で示される三置換スチリル化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は三置換スチリル化合物の製造方法に関する。詳しく述べると、電子写真感光体、蛍光増白染料等に利用できるものであり、特に感度、耐久性に優れた電子写真感光体用の素材として有用な三置換スチリル化合物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式を用いた複写機、プリンターの発展は目覚ましく、用途に応じて様々な形態、種類の機種が開発され、それに対応してそれらに用いられる感光体も多種多様のものが開発されつつある。従来、電子写真感光体としては、その感度、耐久性の面から無機化合物が主として用いられてきた。これらの無機化合物としては、例えば酸化亜鉛、硫化カドミウム、セレン等を挙げる事ができる。しかしながら、これらは有害物質を使用している場合が多く、その廃棄が問題となり、公害をもたらす原因となる。又、感度の良好なセレンを用いる場合、蒸着法等により導電性基体上に薄膜を形成する必要がある、生産性が劣り、コストアップの原因となる。近年、無公害性の無機物感光体としてアモルファスシリコンが注目され、その研究開発が進められている。しかしながら、これらも感度については優れているが、薄膜形成時において主にプラズマCVD法を用いるため、その生産性は極めて劣っており、感光体コス※50

2

* (式中、R₁は水素原子、置換されていてもよい直鎖または分岐のアルキル基、置換されていてもよいアリール基のいずれかを表し、R₂、R₃は同一もしくは相異なって、水素原子、置換されていてもよい直鎖または分岐のアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよい複素環基のいずれかを表すか、あるいはR₂とR₃が隣接する炭素原子とともに環を形成する。)で示されるビニル化合物とをVIII族の遷移金属化合物、トリアリールホスフィンおよび塩基性物質の存在下で反応させることを特徴とする、一般式(3)

【化3】

※ト、ランニングコストとも大きなものとなっている。

【0003】一方、有機感光体は、焼却が可能であり、無公害の利点を有し、更に多くのものは塗工により薄膜形成が可能で大量生産が容易である。それ故にコストが大幅に低下でき、又、用途に応じて様々な形状を加工する事ができるという長所を有している。しかしながら、有機感光体においては、その感度、耐久性に問題が残されており、高感度、高耐久性の有機感光体の出現が強く望まれている。有機感光体の感度向上の手段として様々な方法が提案されているが、現在では電荷発生層と電荷輸送層とに機能が分離した主に二層構造の機能分離型感光体が主流となっている。例えば、露光により電荷発生層で発生した電荷は、電荷輸送層に注入され、電荷輸送層中を通して表面に輸送され、表面電荷を中和することにより感光体表面に静電潜像が形成される。機能分離型は単層型に比して発生した電荷が捕獲される可能性が小さくなり、各層がそれぞれの機能を阻害される事なく、効率良く電荷が感光体表面に輸送され得る(アメリカ特許第2803541号)。

【0004】電荷発生層に用いられる有機電荷発生材としては、照射される光のエネルギーを吸収し、効率よく電荷を発生する化合物が選択使用されており、例えば、アゾ系顔料(特開昭54-14967号公報)、無金属フタロシアニン顔料(特開昭60-143346号公報)、金属フタロシアニン顔料(特開昭50-16538号公報)、スクエアリウム塩(特開昭53-27033号公報)等を挙げる事ができる。

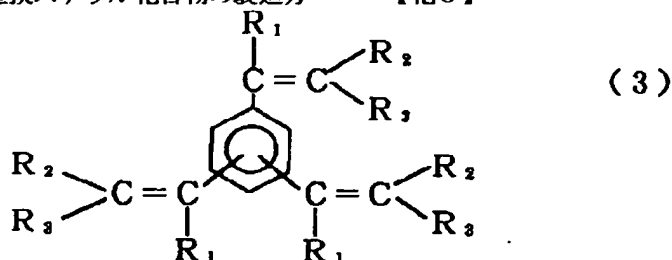
3

【0005】電荷輸送層に用いられる電荷輸送材としては、電荷発生層からの電荷の注入効率が大きく、更に電荷輸送層内で電荷の移動度が大である化合物を選定する必要がある。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さい化合物、ラジカルカチオンが発生しやすい化合物が選ばれ、例えばトリアリールアミン誘導体（特開昭53-47260号公報）、ヒドラゾン誘導体（特開昭57-101844号公報）、オキサジアゾール誘導体（特公昭34-5466号公報）、ピラズリン誘導体（特公昭52-4188号公報）、スチルベン誘導体（特開昭58-198043号公報）、トリフェニルメタン誘導体（特公昭45-555号公報）等が提案されている。しかしながら、これらの電荷移動度は無機物に比較すると小さく、感度もまだまだ満足できないものであり、更に改良された材料が求められていた。

【0006】最近、本発明者らは電荷輸送材として上記の欠点を解決した三置換スチリル化合物（特開平2-84657号公報）を見出し、高感度、高耐久性を達成した。置換スチリル化合物の製造方法としては、パラジウム触媒、トリアリールホスフィンおよび塩基性物質の存在下でハロゲン化合物とビニル化合物を反応させてスチリル化合物を製造するJ. Org. Chem., 37, 2320 (1972)、特公昭62-37624号公報、特公昭62-39626号公報等が知られている。しかし、J. Org. Chem., 37, 2320 (1972)、特公昭62-37624号公報に記載されている方法は、いずれも二置換スチリル化合物の製造方法であり、三置換スチリル化合物の製造に関しては何ら記載されていない。また、三置換スチリル化合物の製造方法は特公昭62-39626号公報に記載されているが、ビニル化合物としては強い電子吸引力を示すp-ニトロフェニル基を有するもののみであり、特開平2-84657号公報に記載の三置換スチリル化合物のような種々の置換基、特に強い電子供与性を示すp-ジアルキル又はジアリールアミノ基を持つ化合物に関しては何ら記載されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】前記した特開平2-84657号公報に記載の三置換スチリル化合物の製造方*



（式中、R₁、R₂、およびR₃は前記と同じ）で示される三置換スチリル化合物の製造方法に関する。

【0009】一般式（1）に関して、Xは塩素原子、臭*

4

*法は、強塩基性物質の存在下、ホスホン酸エステル化合物とカルボニル化合物とのWittig反応を使用するため反応が激しく、反応制御が困難である。さらには三置換スチリル化合物との分離が困難な不純物ができるため、高純度化にはカラムクロマトグラフィーによる分離を必要とし、その結果三置換スチリル化合物は高価となる等の問題点がある。従って、本発明の目的は反応がおだやかに進行し、目的とする三置換スチリル化合物を高収率、高純度で得ることができ、さらに感光特性においても高感度、残留電位の低下を達成することにある。

【0008】

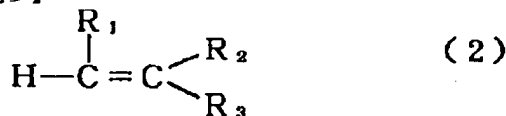
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決するため鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の要旨は一般式（1）

【化4】



20 （式中、Xは同一もしくは相異なって、塩素原子、臭素原子あるいはヨウ素原子を表す。）で示されるトリハロゲン化ベンゼンと、一般式（2）

【化5】



30 （式中、R₁は水素原子、置換されていてもよい直鎖または分岐のアルキル基、置換されていてもよいアリール基のいずれかを表し、R₂、R₃は同一もしくは相異なって、水素原子、置換されていてもよい直鎖または分岐のアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよい複素環基のいずれかを表すか、あるいはR₂とR₃が隣接する炭素原子とともに環を形成する。）で示されるビニル化合物とをVIII族の遷移金属化合物、トリアリールホスフィンおよび塩基性物質の存在下で反応させることを特徴とする、一般式（3）

【化6】

*素原子あるいはヨウ素原子を表し、特に限定されるものではないが、トリハロゲン化ベンゼンとして具体的には例えばトリブロモベンゼン、トリクロロベンゼン、ジク

5

ロヨードベンゼン等を用いるのが高い反応性の点から好ましい。

【0010】一般式(2)および(3)に関して、 R_1 で表される置換されていてもよい直鎖または分岐のアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 n -ブチル基等、通常炭素数1~4のものが挙げられ、置換されている場合としては通常、置換基はアルコキシ基等である。また、置換されていてもよいアリール基としては、通常フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、置換されている場合としては通常、置換基はアルキル基等である。 R_1 は水素原子の他、これらのいずれでもよく特に限定されるものではないが、製造が容易な点から、水素原子が好ましい。

【0011】一般式(2)および(3)に関して、 R_2 および R_3 で表される置換されていてもよい直鎖または分岐のアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 n -ブチル基等、通常炭素数1~4のものが挙げられ、置換されている場合としては通常、置換基はハロゲン原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、 $-NR_4$ 、 R_5 (R_4 、 R_5 は同一もしくは相異なって、メチル基、エチル基等のアルキル基、メチル基、メトキシ基等により置換されていてもよいアリール基を表す)で表されるアミノ基等が好ましい。置換されていてもよいアリール基としては、通常フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、置換されている場合の置換基は前記と同様である。置換されていてもよいアルケニル基としては、通常スチリル基等が挙げられ、置換されている場合の置換基は前記と同様である。また、置換されていてもよい複素環基としては通常ピリジル基、カルbazol基等が挙げられ、置換されている場合の置換基は前記と同様である。 R_2 および R_3 は水素原子の他、これらのいずれでもよく、また R_2 と R_3 が隣接する炭素原子とともに環を形成してもよいが、製造が容易な点から水素原子、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよい複素環基が好ましい。

【0012】本発明に用いられるVIII族の遷移金属化合物としては、コバルト金属、ニッケル金属、パラジウム金属、ロジウム金属等の化合物を挙げることができるが、特に塩化パラジウム、酢酸パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム等のパラジウム金属触媒が好ましい。使用する量は一般式(2)で示されるビニル化合物1モルに対して、通常0.001~0.5モル、好ましくは0.005~0.3モル、さらに好ましくは0.01~0.1モルである。0.5モルを越えると不純物ができやすく、0.001モルより少ないと反応が進みにくくなるので好ましくない。

【0013】本発明に用いられるトリアリールホスフィンとしては、トリフェニルホスフィン、トリ- o -トリルホスフィン、トリス(2,5-ジイソプロピルフェニル)

6

ル)ホスフィン、トリス(2-メチル-5- o -ブチルフェニル)ホスフィン等を挙げることができるが、特にトリフェニルホスフィン、トリ- o -トリルホスフィンが好ましい。使用する量はVIII族の遷移金属化合物1モルに対して、通常0.1~20モル、好ましくは0.5~10モル、さらに好ましくは1~5モルである。20モルを越えると不純物ができやすく、0.1モルより少ないと反応が進みにくくなるので好ましくない。

【0014】本発明に用いられる塩基性物質としては、通常、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、アミン類等を挙げることができるが、特にトリエチルアミン、トリブチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類が好ましい。使用する量は発生するハロゲン化水素に対して当量もしくは過剰に使用する。

【0015】反応は無溶媒もしくはN,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジオキサン、トルエン、キシレン等の溶媒中で行うことができる。

【0016】反応温度は室温から200℃の範囲で行うことができる。反応温度が200℃よりも高い場合、一般式(2)で示されるビニル化合物の重合が起こり、室温よりも低いと反応に長時間を要するので好ましくない。反応時間は通常0.5~30時間であり、反応終了後、常法により例えば溶剤抽出、再結晶等による後処理、精製を行うことにより三置換スチリル化合物を得ることができる。

【0017】本発明の製造方法は反応がおだやかに進行するため、高収率で三置換スチリル化合物を得ることができる。さらには、本発明の製造方法で得られる三置換スチリル化合物は不純物が無く、再結晶のみで高純度になるため低価格とすることができる。

【0018】本発明の製造方法により得られた三置換スチリル化合物と前記した三置換スチリル化合物の製造方法(特開平2-84657号公報)により得られた同一の三置換スチリル化合物を電荷輸送材として使用し、感光特性を比較すると、本発明の製造方法により得られた三置換スチリル化合物の方が高感度となり残留電位も低く抑えることができる。この原因として不純物による電荷のトラップが無くなり、電荷が効率良く移動するためと考えられる。

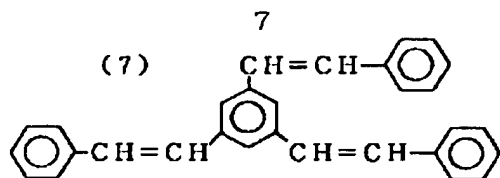
【0019】以下に本発明の製造方法により得られる三置換スチリル化合物を具体的に挙げるが(化合物(7)~化合物(96))、本発明はこれらの化合物の製造方法に限定されるものではない。

【化7】

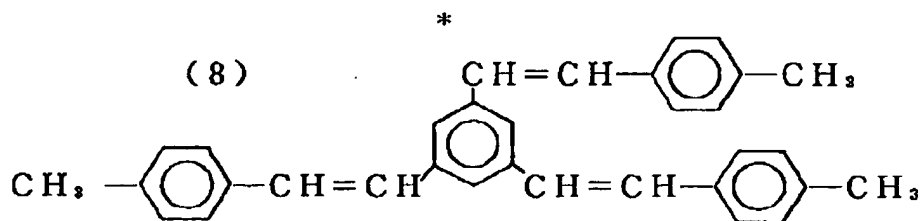
(5)

特開平5-78261

8

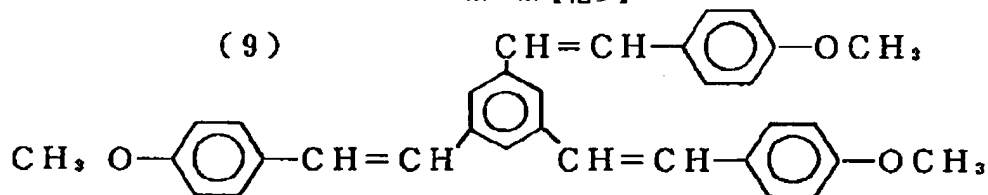


* 【0020】
【化8】



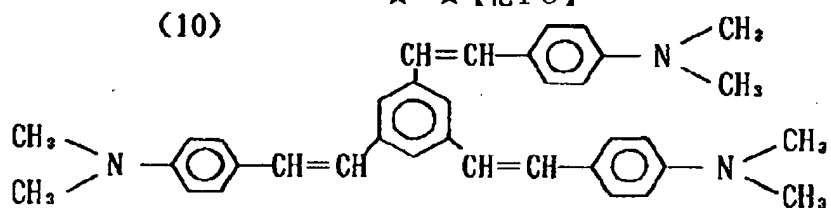
【0021】

※ ※ 【化9】



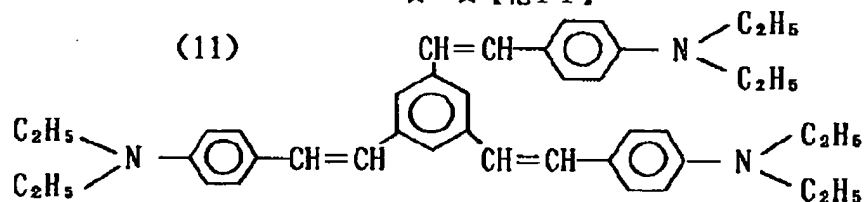
【0022】

★ ★ 【化10】



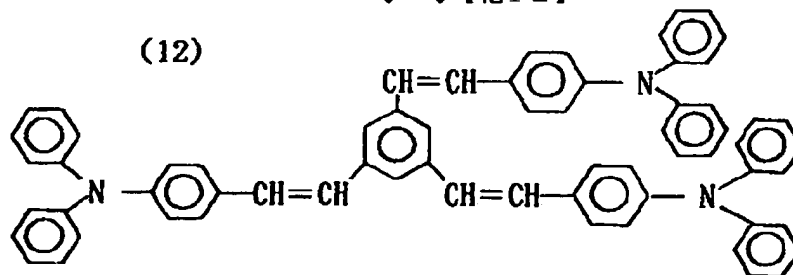
【0023】

☆ ☆ 【化11】



【0024】

◆ ◆ 【化12】

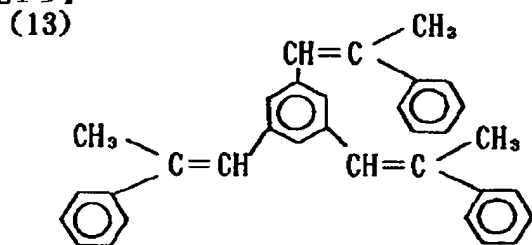


【0025】

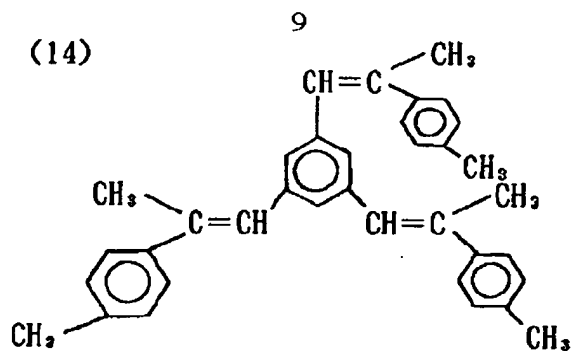
* 【0026】

【化13】

【化14】

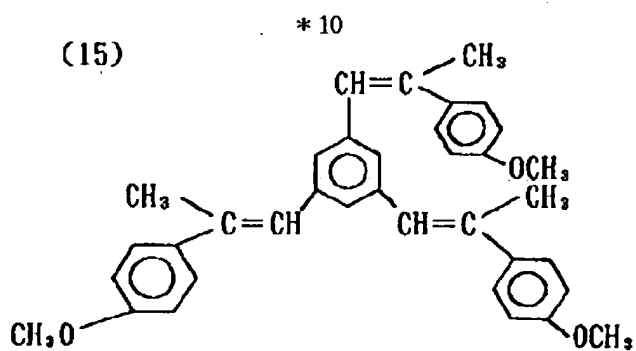


(14)



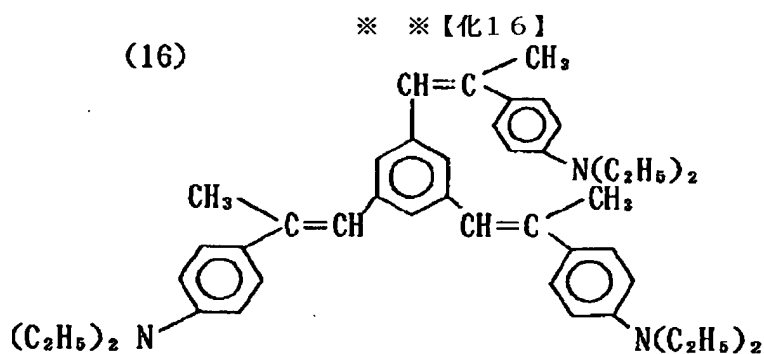
* 【0027】
【化15】

(15)



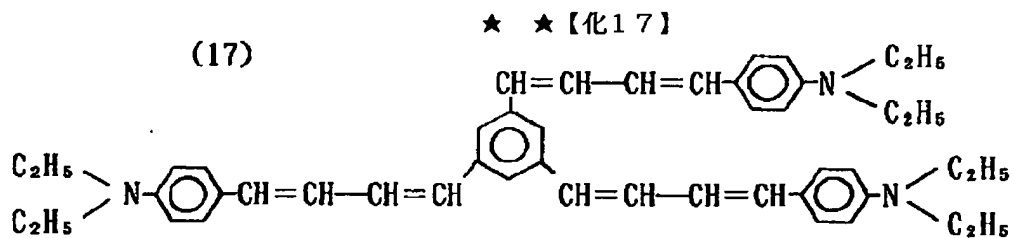
【0028】

(16)



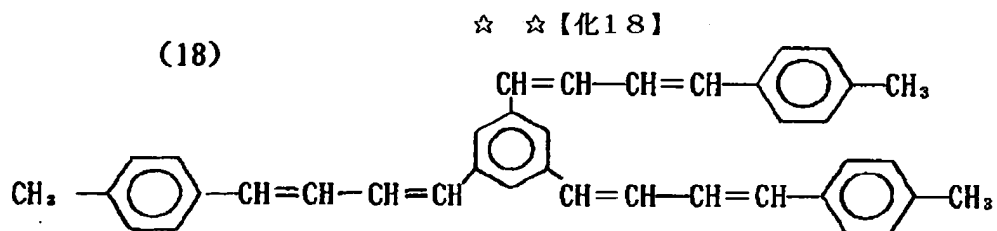
【0029】

(17)



【0030】

(18)



【0031】

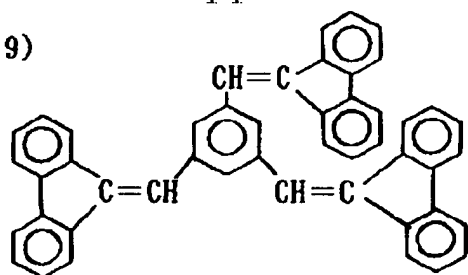
【化19】

(7)

特開平5-78261

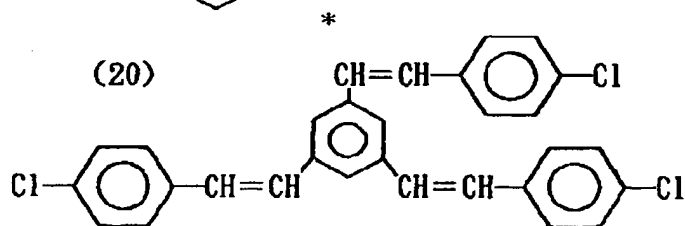
12

(19)



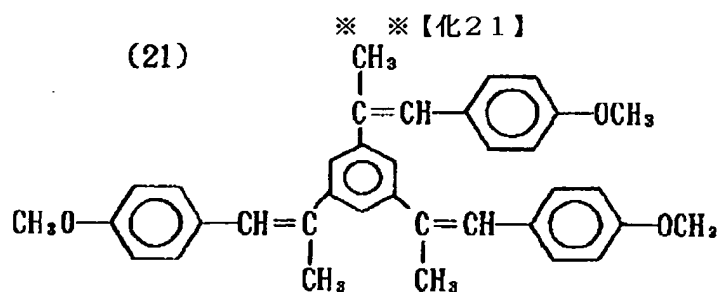
*【0032】
【化20】

(20)



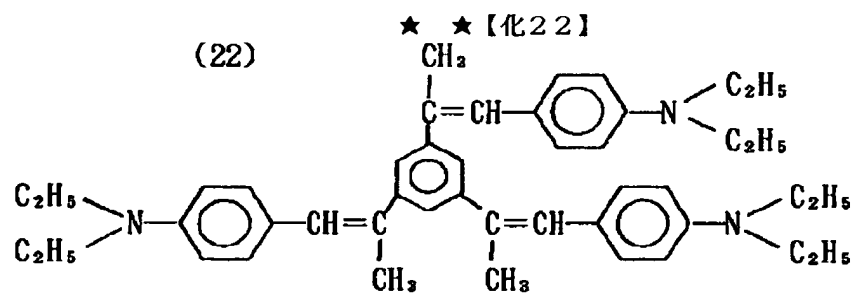
【0033】

(21)



【0034】

(22)

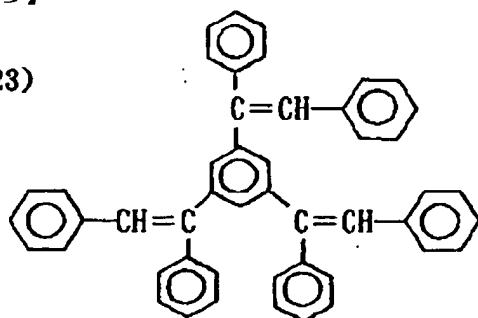


【0035】

【化23】

☆【0036】
【化24】

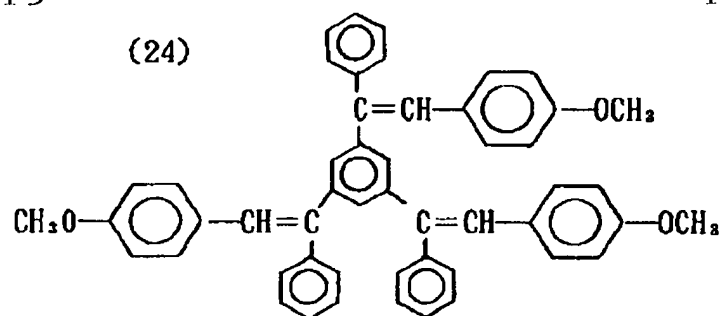
(23)



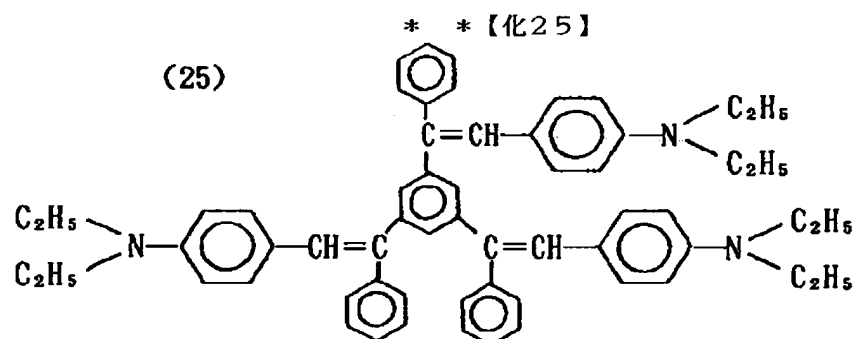
40

☆

13 (8) 14



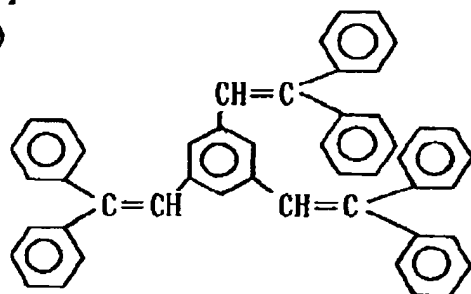
【0037】



【0038】

【化26】

(26)



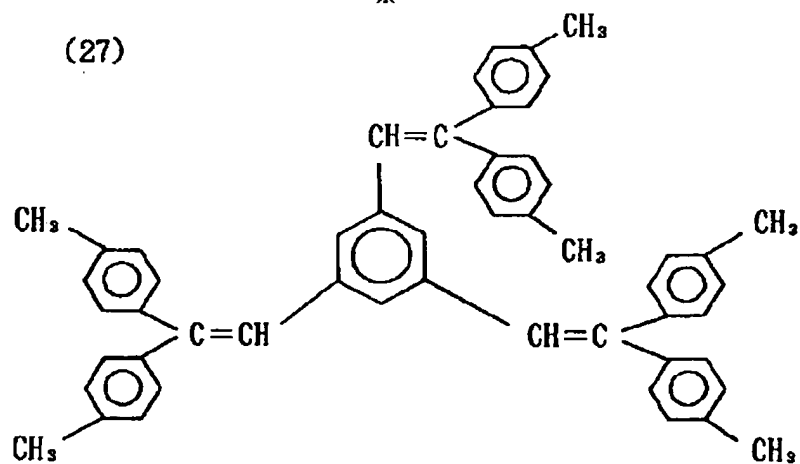
※【0039】

【化27】

30

※

(27)



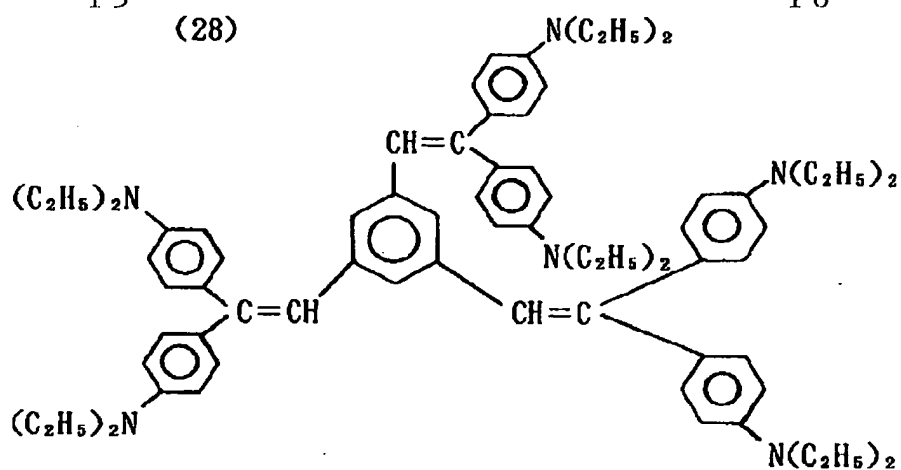
【0040】

★ ★ 【化28】

15

16

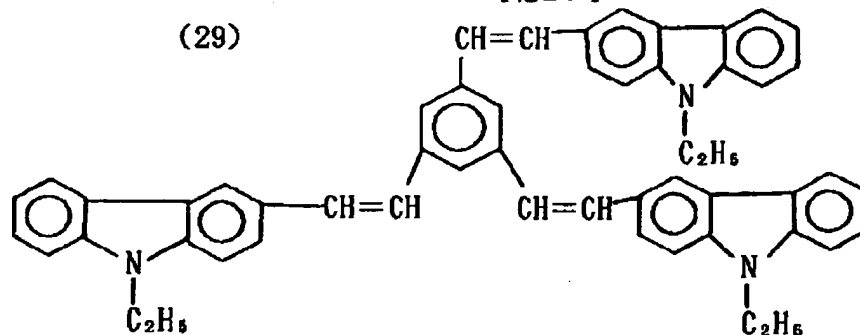
(28)



【0041】

* * 【化29】

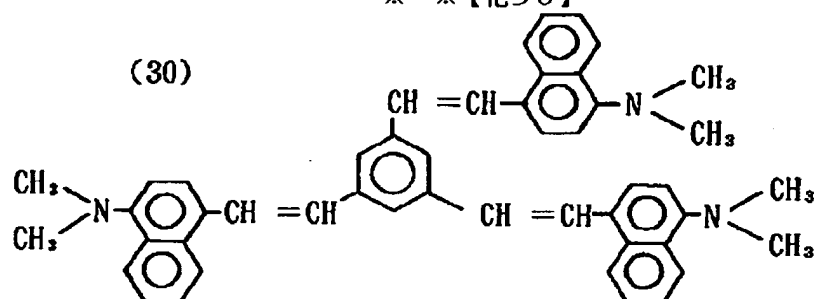
(29)



【0042】

※ ※ 【化30】

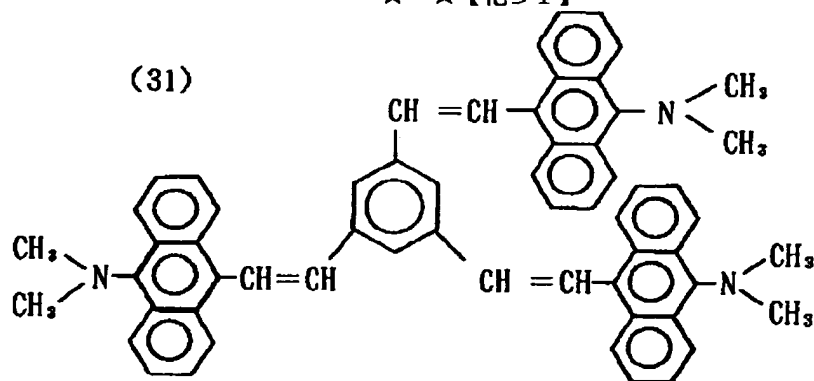
(30)



【0043】

★ ★ 【化31】

(31)

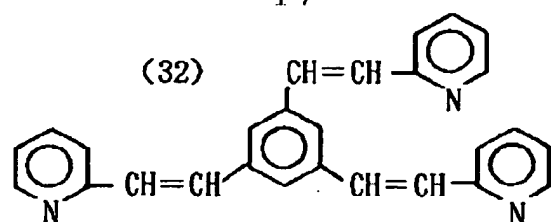


【0044】

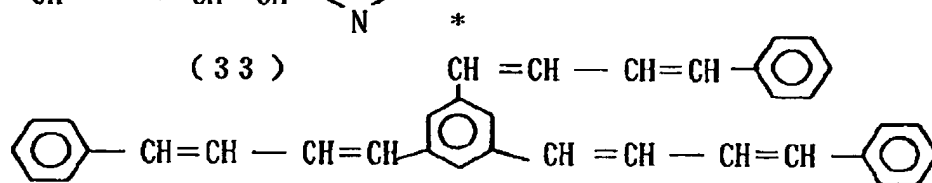
【化32】

17

18

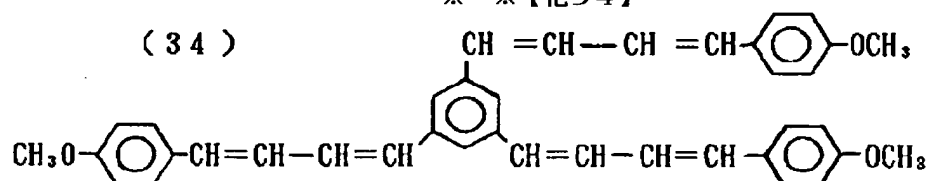


* 【0045】
【化33】



【0046】

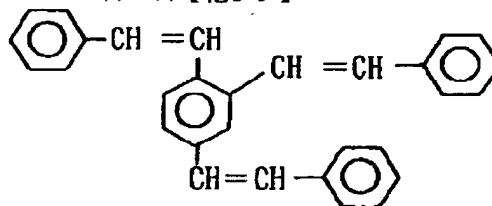
※ ※ 【化34】



【0047】

★ ★ 【化35】

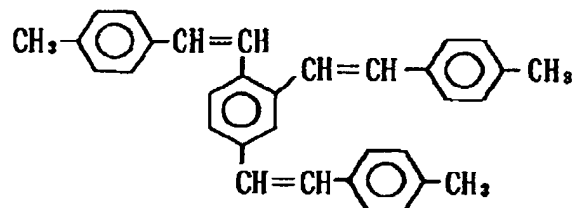
(35)



【0048】
【化36】

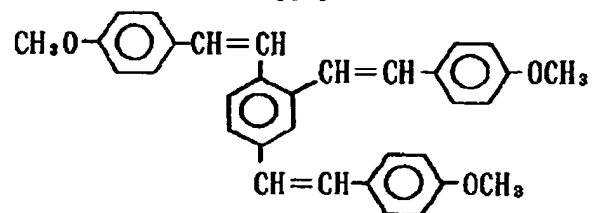
☆ 【化37】

(36)



(37)

30

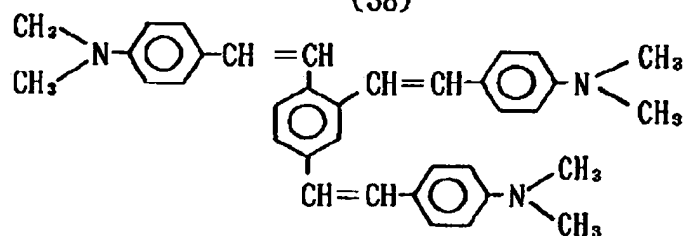


【0049】

【0050】

☆ 【化38】

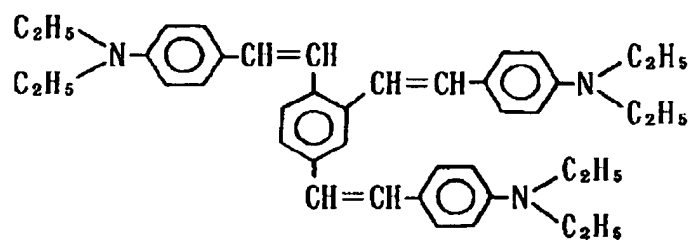
(38)



【0051】

◆ ◆ 【化39】

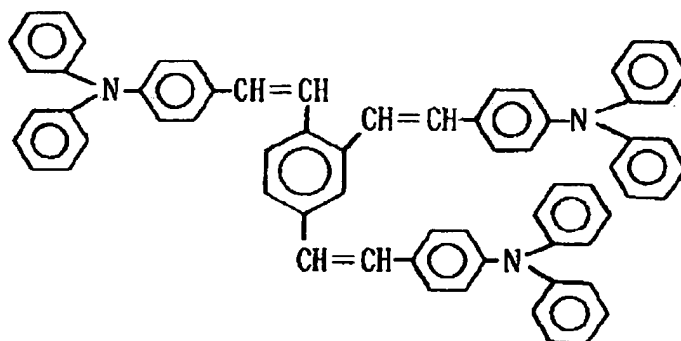
(39)



【0052】

* 10 * 【化40】

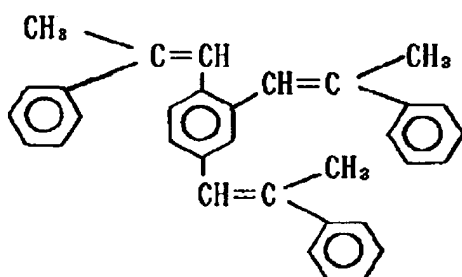
(40)



【0053】

【化41】

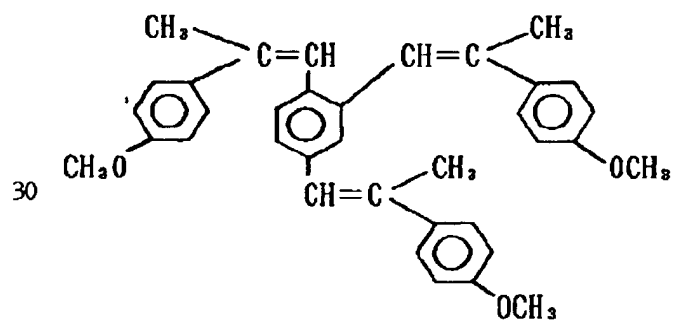
(41)



※ 【0055】

【化43】

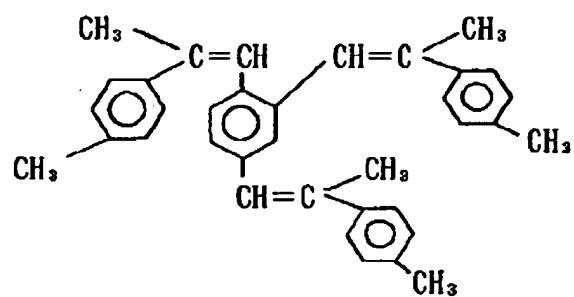
(43)



【0054】

【化42】

(42)



【0056】

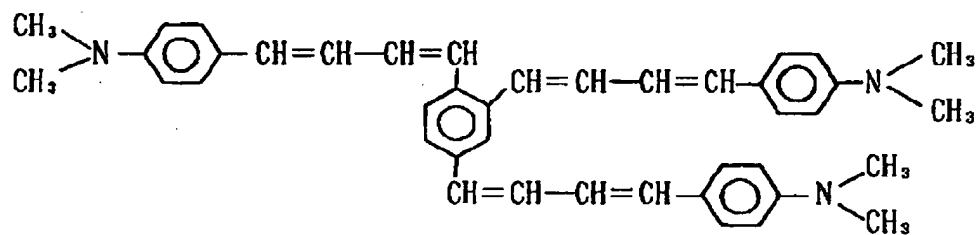
【化44】

40

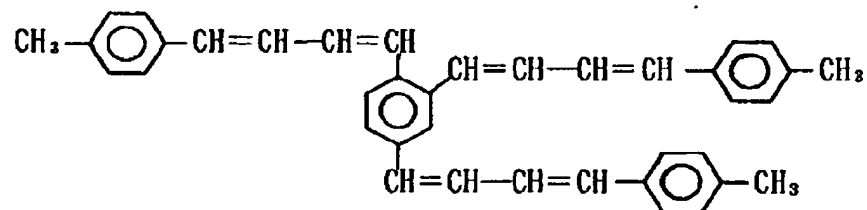
※

Chemical structure of a polyarylethylene derivative, specifically a poly(p-phenylenevinylene) with diethylphenyl substituents. The structure shows a repeating unit with three phenyl rings connected by trans-vinylene groups. Each phenyl ring has a diethylamino group ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) and a methyl group (CH_3) in the para position relative to the vinyl linkage.

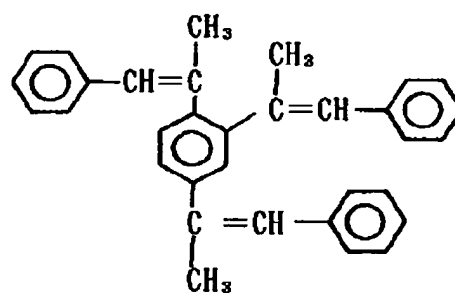
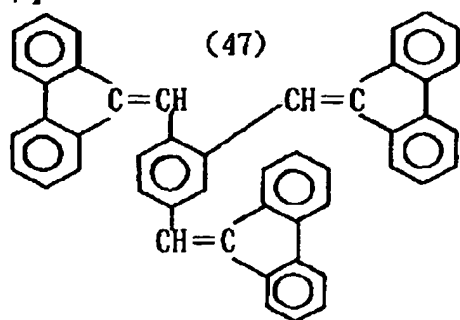
* * 【化45】
(45)



※ ※【化46】
(46)



★ (48)

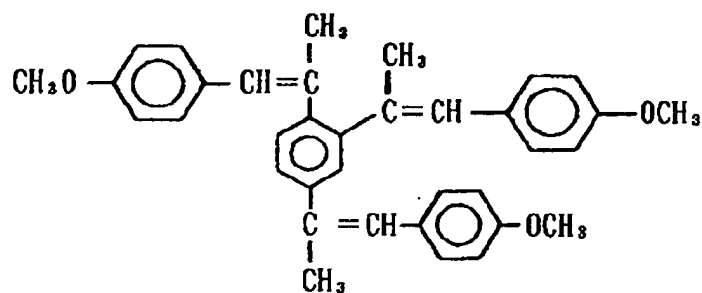


40

【0061】
【化49】

★

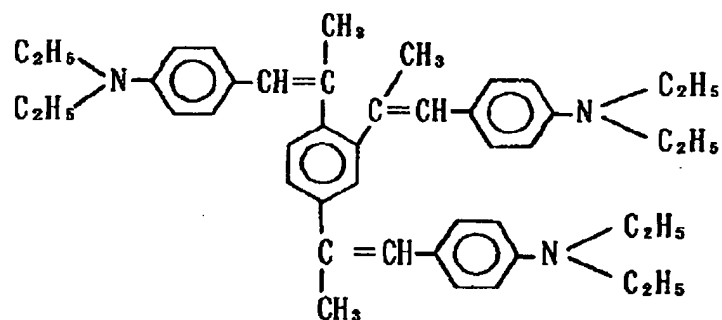
(49)



【0062】

* * 【化50】

(50)



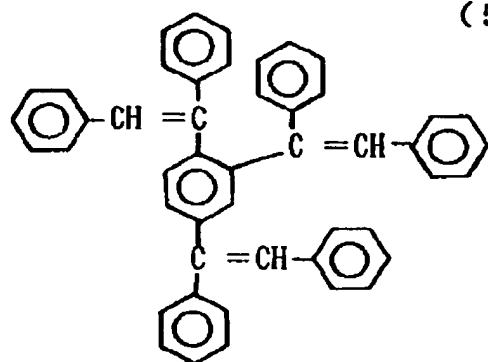
【0063】

【化51】

※ 【0064】

【化52】

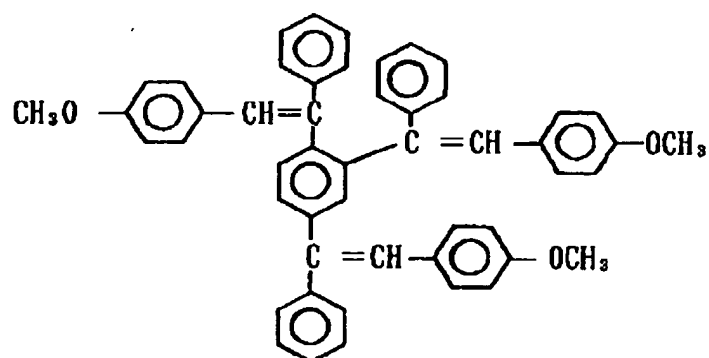
(51)



30

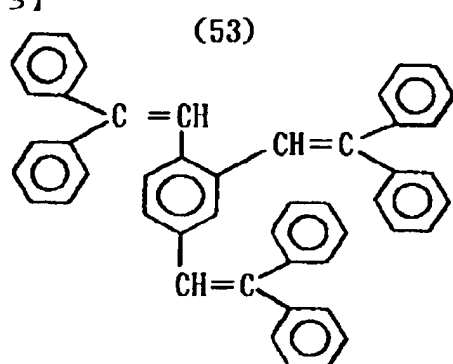
※

(52)

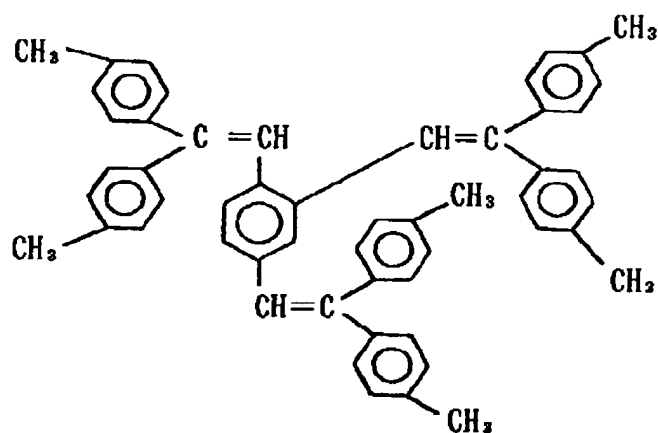


25

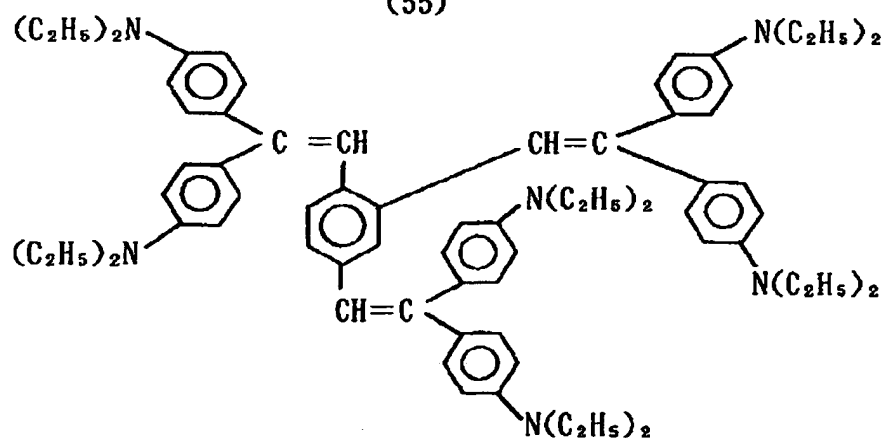
26

【0065】
【化53】* 【0066】
【化54】

10

*
(54)

【0067】

※ ※ 【化55】
(55)

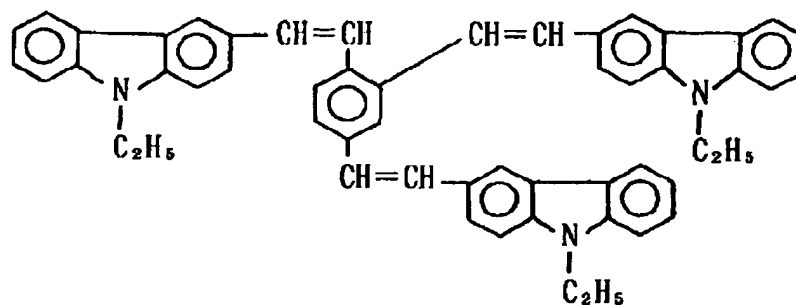
【0068】

★ ★ 【化56】

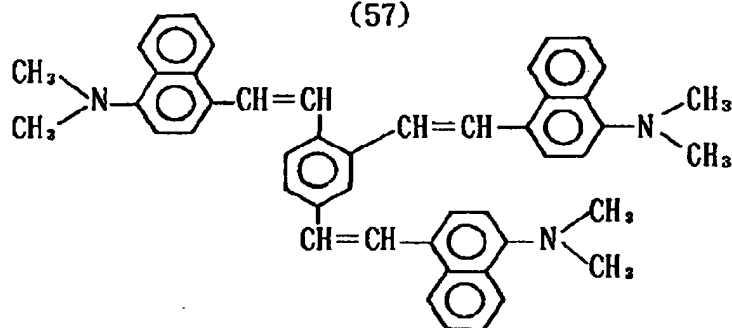
27

28

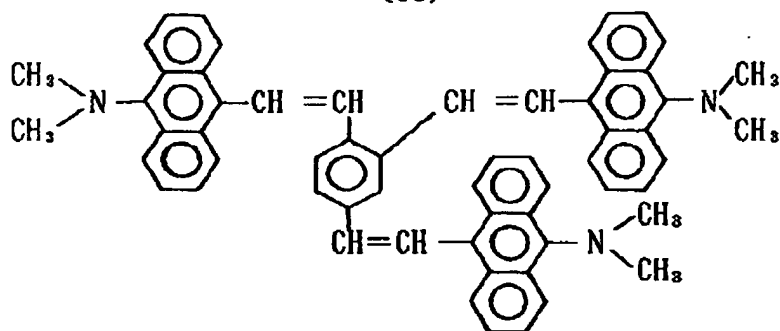
(56)



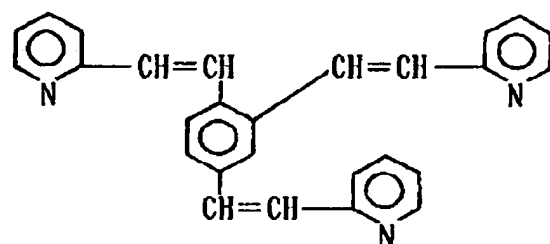
【0069】

* * 【化57】
(57)

【0070】

※ ※ 【化58】
(58)【0071】
【化59】

(59)

★ 【0072】
【化60】

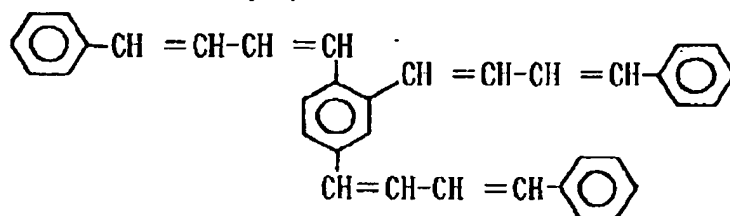
40

★

29

30

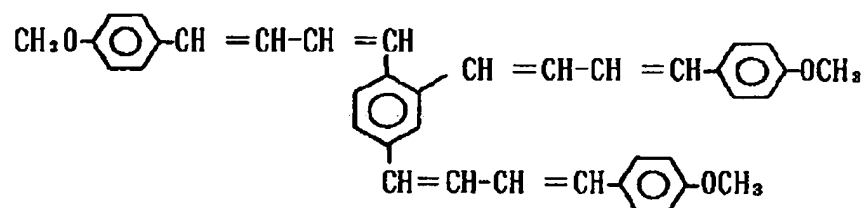
(60)



【0073】

* * 【化61】

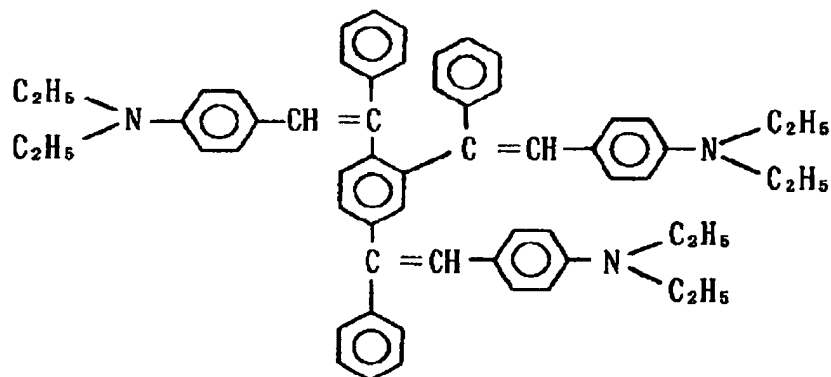
(61)



【0074】

※20※ 【化62】

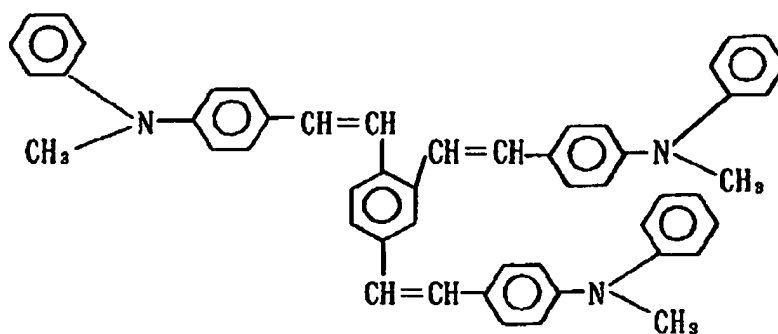
(62)



【0075】

★ ★ 【化63】

(63)



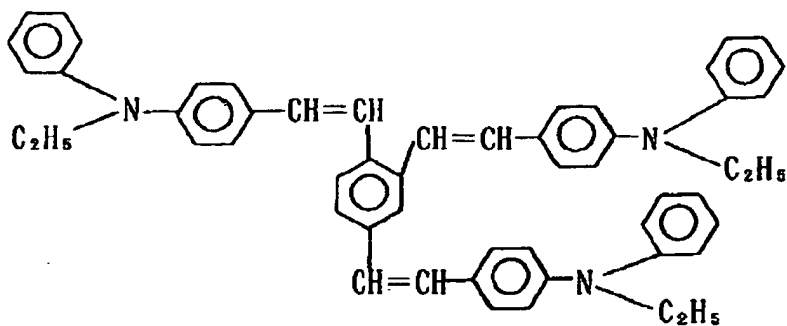
【0076】

☆ ☆ 【化64】

31

32

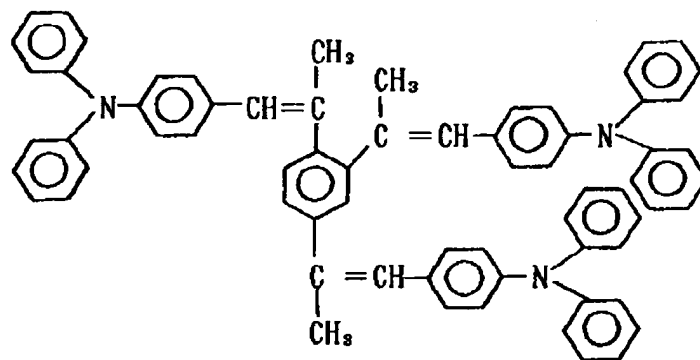
(64)



【0077】

* * 【化65】

(65)



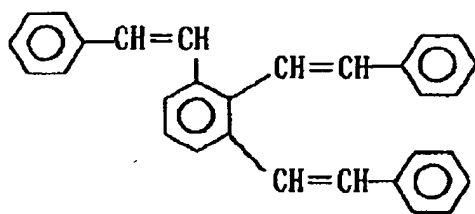
【0078】

【化66】

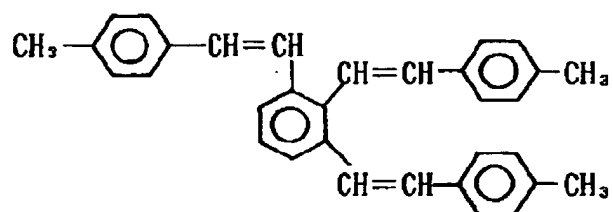
* 【化67】

(67)

(66)



30



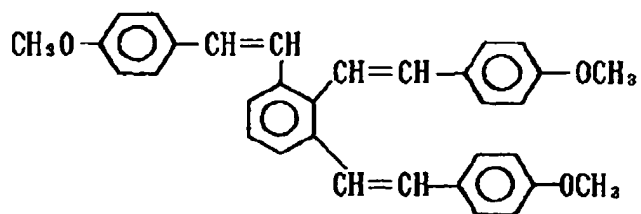
【0080】

【化68】

【0079】

※

(68)



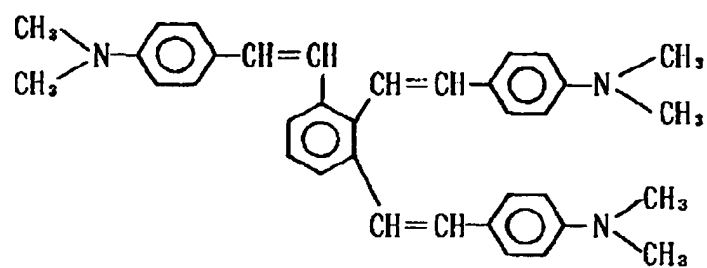
【0081】

★ ★ 【化69】

33

34

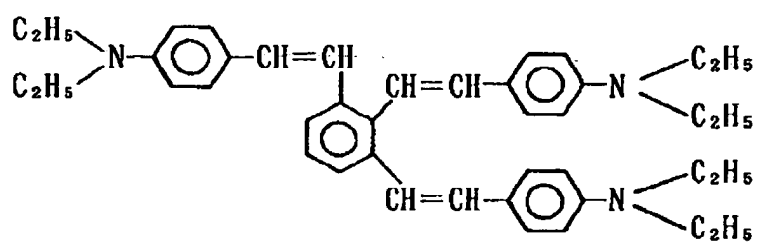
(69)



【0082】

* * 【化70】

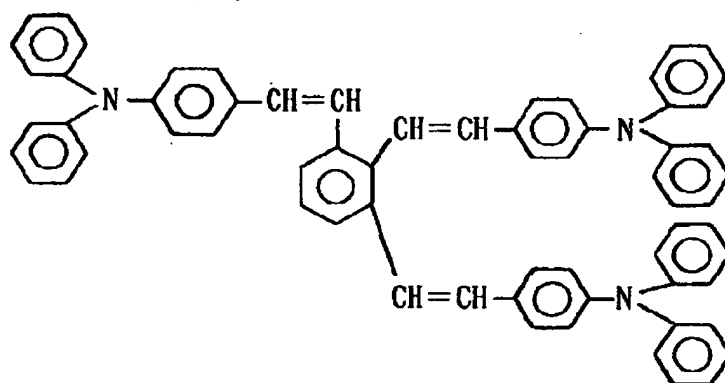
(70)



【0083】

※ ※ 【化71】

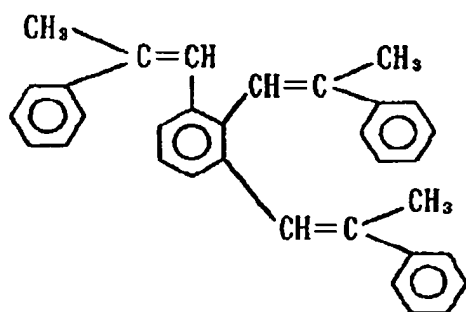
(71)



【0084】

【化72】

(72)



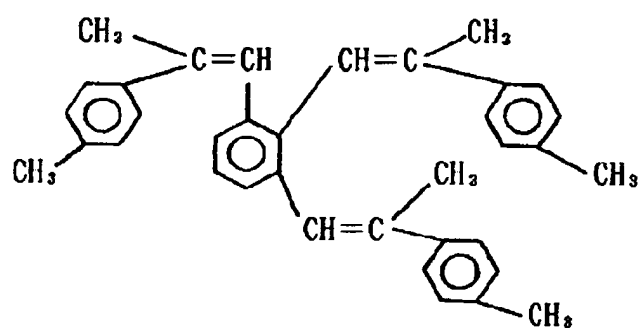
★ 【0085】

【化73】

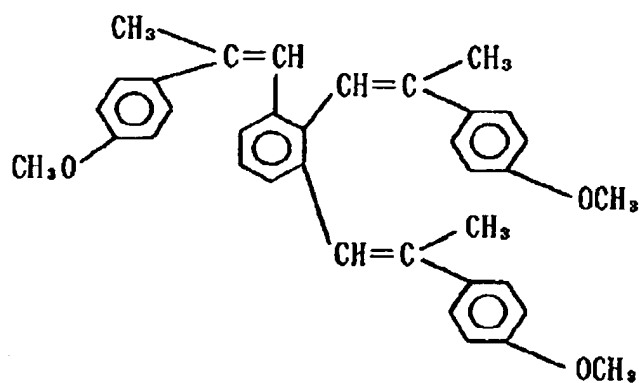
40

★

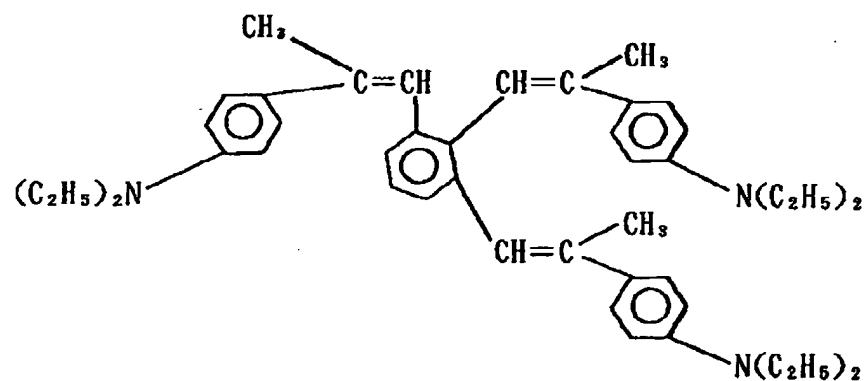
(73)



【0086】

* * 【化74】
(74)

【0087】

* * 【化75】
(75)

【0088】

* * 【化76】

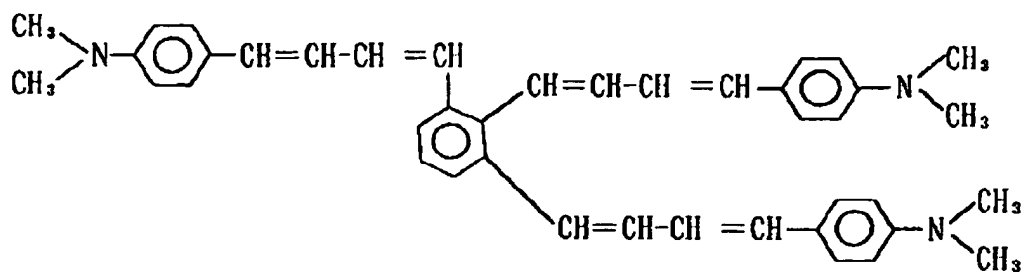
(20)

特開平5-78261

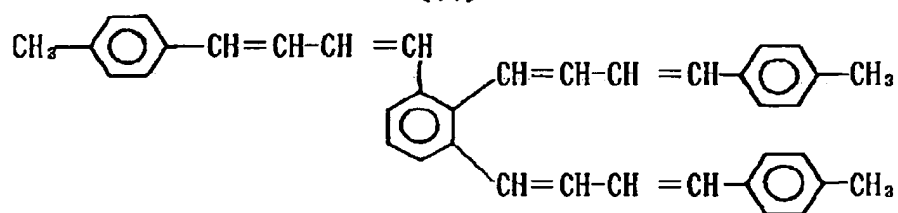
37

38

(76)



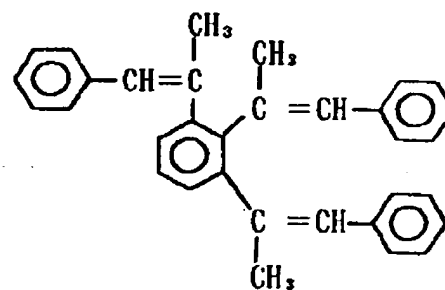
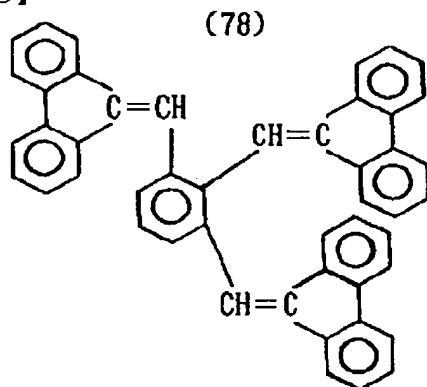
【0089】

* * 【化77】
(77)【0090】
【化78】

※ 【化79】

20

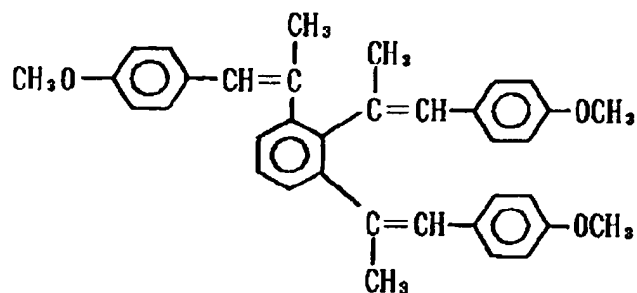
(79)



【0091】

30

【0092】

※ 【化80】
(80)

【0093】

★ ★ 【化81】

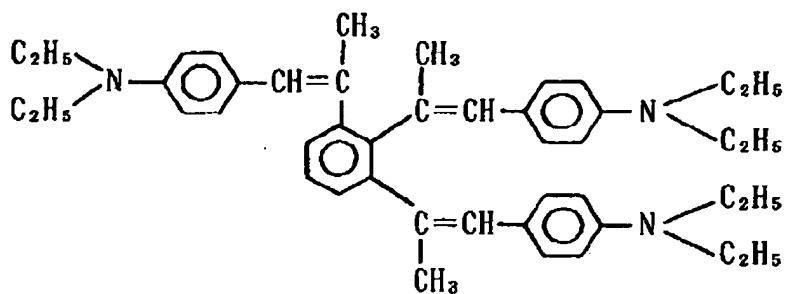
(21)

特開平5-78261

39

40

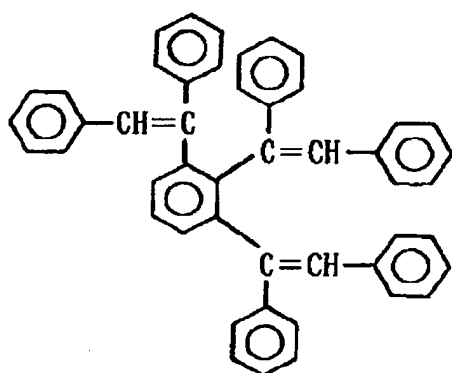
(81)



【0094】
【化82】

* 【0095】
【化83】

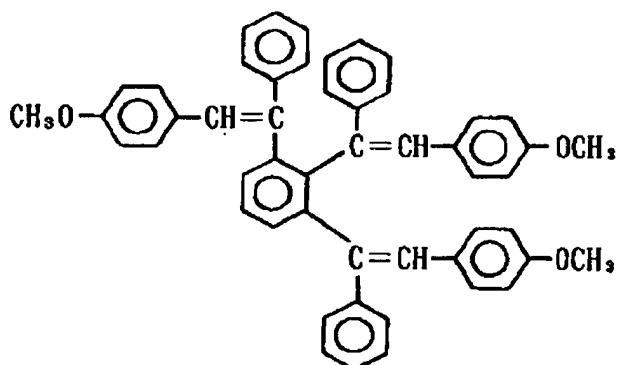
(82)



20

*

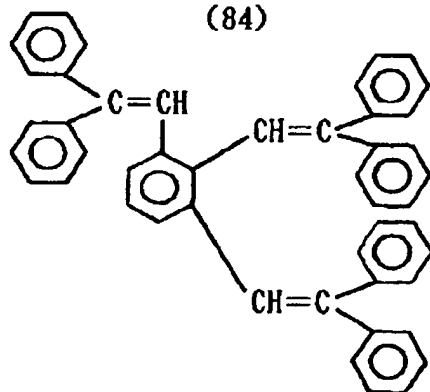
(83)



【0096】
【化84】

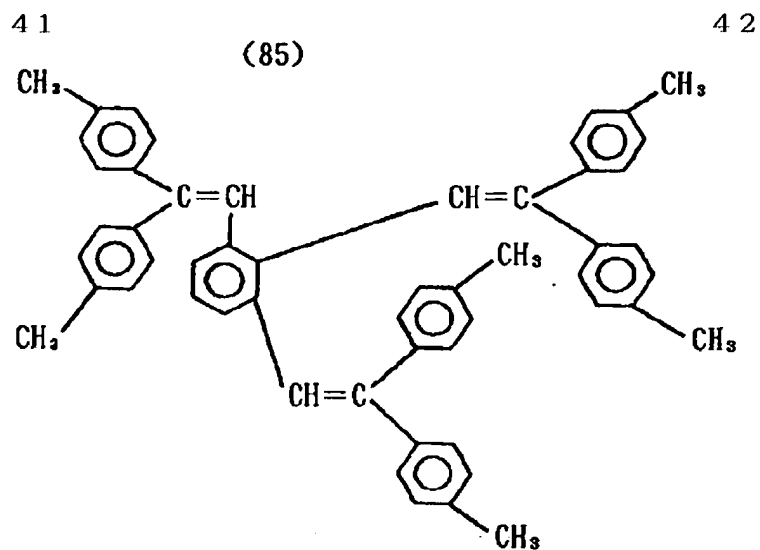
※ 【0097】
【化85】

(84)



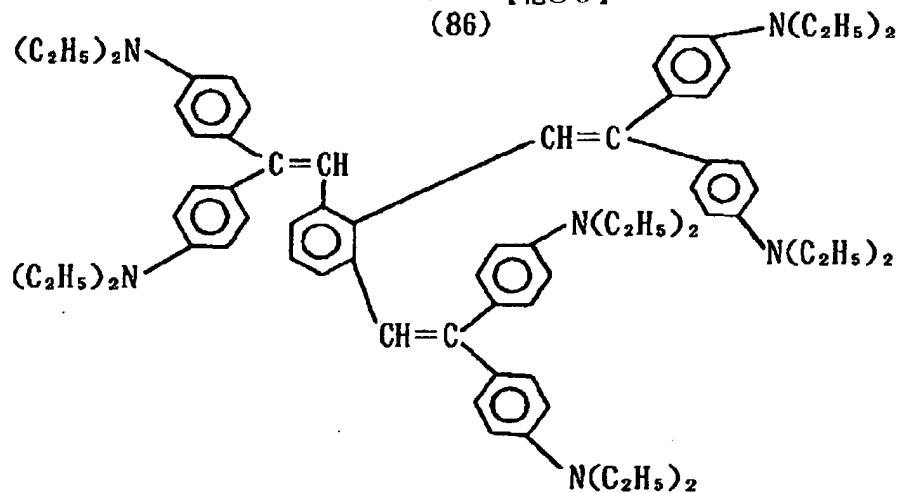
40

※50

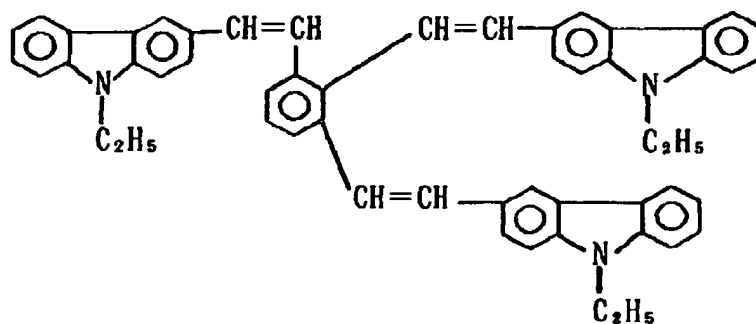


【0098】

* * 【化86】

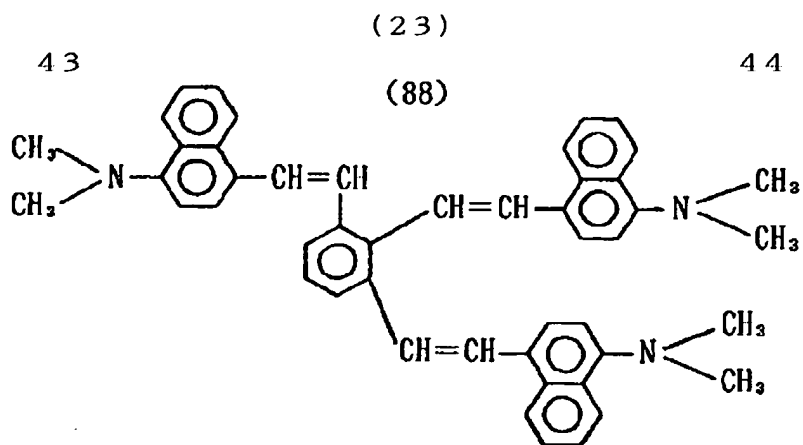


【0099】

※ ※ 【化87】
(87)

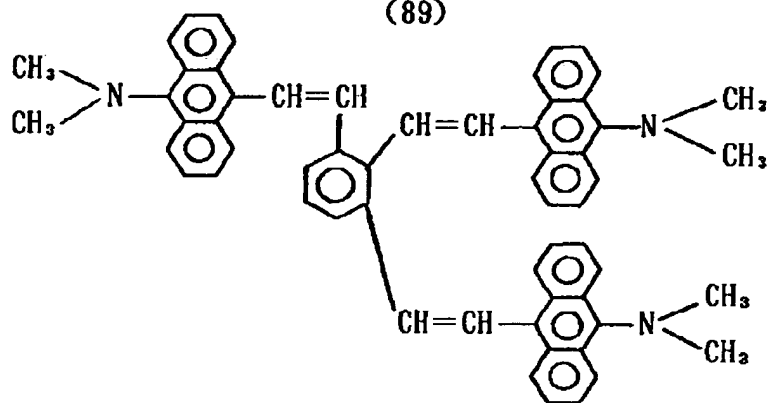
【0100】

★ ★ 【化88】



【0101】

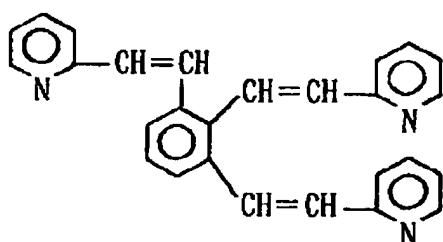
* * 【化89】
(89)



【0102】
【化90】

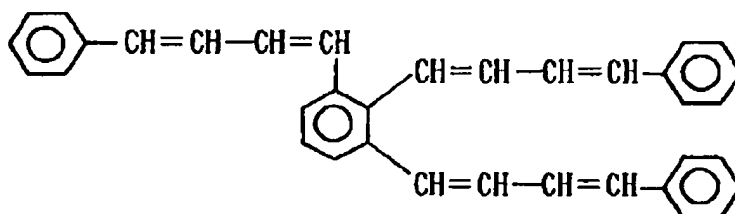
※ 【0103】
【化91】

(90)



30

※
(91)



【0104】

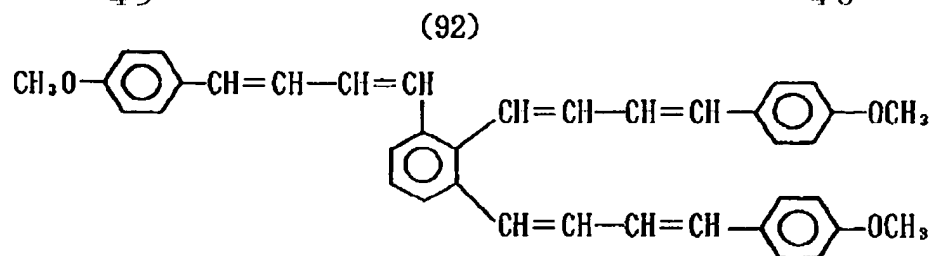
★ ★ 【化92】

(24)

特開平5-78261

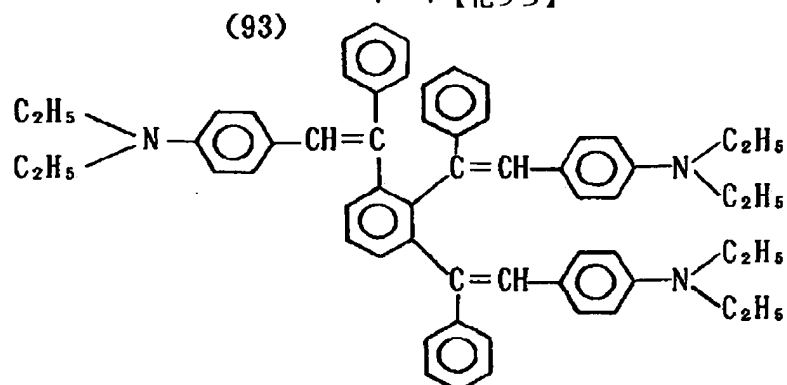
45

46

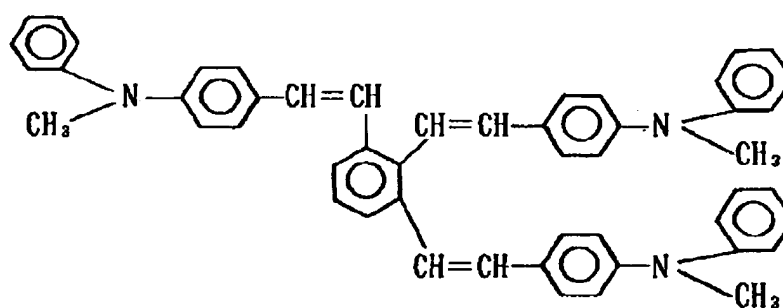


【0105】

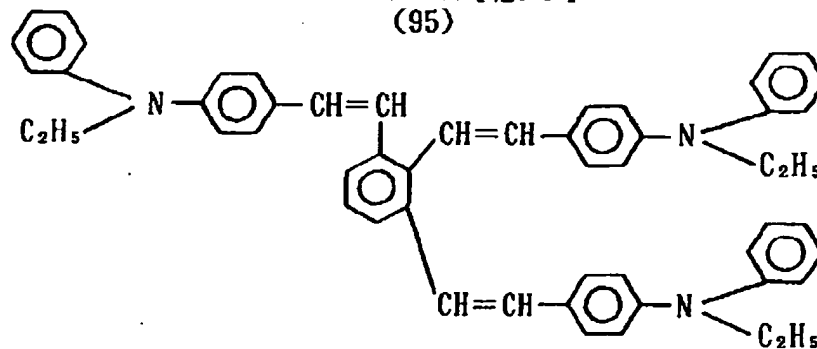
* * 【化93】



【0106】

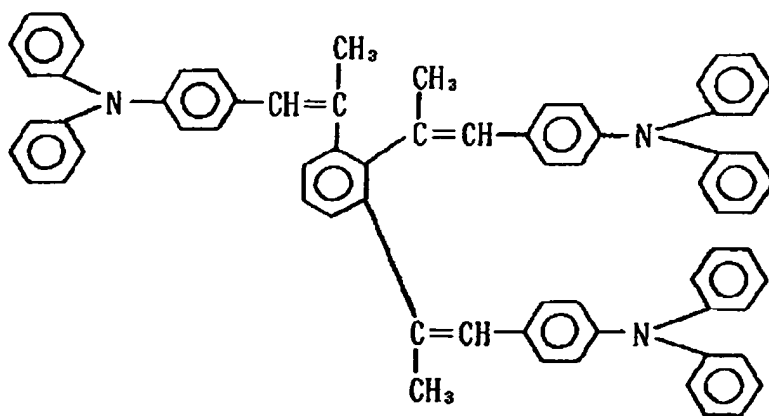
※ ※ 【化94】
(94)

【0107】

★ ★ 【化95】
(95)

【0108】

☆ ☆ 【化96】



【0109】

【実施例】以下、実施例および試験例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

実施例-1

1, 3, 5, -トリス(β-(p-クロロスチリル))ベンゼン

攪拌装置、冷却管、窒素導入管、温度計を備え付けた200ml 4つ口フラスコに1, 3, 5-トリプロモベンゼン3.15g、p-クロロスチレン4.57g、トリ-ο-トリルホスフィン0.18g、酢酸パラジウム0.07g、トリブチルアミン6.11g、N, N-ジメチルホルムアミド10gを入れて窒素ガスを吹き込み、攪拌しながら125℃まで加熱し、4時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル50mlを加えた。その後、水50mlを加えてよく混合し、酢酸エチル層を分取した。この溶液を3回水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを留去した。得られた黄色固体をクロロホルム/ヘキサン混合液で再結晶し、淡黄色結晶4.39g(収率90%)を得た。

【0110】実施例-2

1, 3, 5, -トリス(β-(p-メトキシスチリル))ベンゼン

攪拌装置、冷却管、窒素導入管、温度計を備え付けた200ml 4つ口フラスコに1, 3, 5-トリプロモベンゼン3.15g、p-メトキシスチレン4.43g、トリ-ο-トリルホスフィン0.18g、酢酸パラジウム0.07g、トリブチルアミン6.11g、N-メチルピロリドン10gを入れて窒素ガスを吹き込み、攪拌しながら80℃まで加熱し、6時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル50mlを加えた。その後、水50mlを加えてよく混合し、酢酸エチル層を分取した。この溶液を3回水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを留去した。得られた黄色固体をクロロホルム/エチルアルコール混合液で再結晶し、*50

*淡黄色結晶4.17g(収率88%)を得た。

【0111】実施例-3

1, 2, 4, -トリス(β-(p-メトキシスチリル))ベンゼン

20 攪拌装置、冷却管、窒素導入管、温度計を備え付けた200ml 4つ口フラスコに1, 2, 4-トリクロロベンゼン1.81g、p-メトキシスチレン4.43g、トリ-ο-トリルホスフィン0.18g、酢酸パラジウム0.07g、トリブチルアミン6.11g、N-メチルピロリドン10gを入れて窒素ガスを吹き込み、攪拌しながら150℃まで加熱し、10時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル50mlを加えた。その後、水50mlを加えてよく混合し、酢酸エチル層を分取した。この溶液を3回水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを留去した。得られた黄色固体をクロロホルム/ヘキサン混合液で再結晶し、淡黄色結晶4.03g(収率85%)を得た。

【0112】実施例-4

1, 2, 4, -トリス(β-(p-N, N-ジエチルアミノスチリル))ベンゼン

攪拌装置、冷却管、窒素導入管、温度計を備え付けた500ml 4つ口フラスコに1, 2, 4-トリプロモベンゼン3.24g、p-N, N-ジエチルアミノスチレン6.0g、トリ-ο-トリルホスフィン0.18g、酢酸パラジウム0.08g、トリブチルアミン6.30g、N, N-ジメチルホルムアミド20gを入れて窒素ガスを吹き込み、攪拌しながら100℃まで加熱し、1時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル100mlを加えた。その後、水100mlを加えてよく混合し、酢酸エチル層を分取した。この溶液を3回水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを留去した。得られた黄色固体をクロロホルム/イソプロピルアルコール混合液で再結晶し、淡黄色結晶5.66g(収率92%)を得た。

【0113】実施例-5

49

1, 2, 4-トリリス(β -(p-N, N-ジフェニルアミノスチリル))ベンゼン

攪拌装置、冷却管、窒素導入管、温度計を備え付けた500ml 4つ口フラスコに1, 2, 4-トリプロモベンゼン3.24g、p-N, N-ジフェニルアミノスチレン9.2g、トリ-*o*-トリルホスフィン0.18g、酢酸パラジウム0.08g、トリブチルアミン6.30g、N, N-ジメチルホルムアミド20gを入れて窒素ガスを吹き込み、攪拌しながら100℃まで加熱し、1時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル100mlを加えた。その後、水100mlを加えてよく混合し、酢酸エチル層を分取した。この溶液を3回水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを留去した。得られた黄色固体をクロロホルム/イソプロピルアルコール混合液で再結晶し、淡黄色結晶8.64g(収率95%)を得た。

【0114】実施例-6

1, 2, 3-トリリス(β -(p-N, N-ジエチルアミノスチリル))ベンゼン

攪拌装置、冷却管、窒素導入管、温度計を備え付けた200ml 4つ口フラスコに1, 2-ジクロロ-3-ヨードベンゼン1.41g、p-N, N-ジエチルアミノスチレン3.0g、トリ-*o*-トリルホスフィン0.09g、酢酸パラジウム0.04g、トリエチルアミン1.72g、ジオキサン10gを入れて窒素ガスを吹き込み、攪拌しながら95℃まで加熱し、15時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル50mlを加えた。その後、水50mlを加えてよく混合し、酢酸エチル層を分取した。この溶液を3回水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを留去した。得られた黄色固体をクロロホルム/エチルアルコール混合液で再結晶し、淡黄色結晶2.49g(収率81%)を得た。

【0115】試験例-1

電荷発生材としてX型無金属フタロシアニン5g、ブチラール樹脂(エスレックBM-2、積水化学株式会社製)5gをシクロヘキサノン90mlに溶解し、ボールミル中で24時間混練した。得られた分散液をアルミ板上にバーコーターにて乾燥後の膜厚が0.3 μ mになるように塗布して乾燥させ、電荷発生層を形成した。次に、電荷輸送材として実施例-4で得られた1, 2, 4-トリリス(β -(p-N, N-ジエチルアミノスチリル))ベンゼン5g、ポリカーボネート樹脂(レキサン141-111、エンジニアリングプラスチック株式会

50

社製)5gをジオキサン90mlに溶解し、これを先に形成した電荷発生層上にブレードコーターにて乾燥膜厚が25 μ mになるように塗布して乾燥させ、電荷輸送層を形成した。このようにして作製した電子写真感光体を株式会社川口電気製作所静電複写紙試験装置EPA-8100を用いて、-6.0kVのコロナ電圧で帯電させたところ、初期表面電位 V_0 は-810Vであった。暗所にて5秒放置後の表面電位 V_5 は-790Vとなった。次いで790nmの単色光を照射し、半減露光量 $E_{1/2}$ を求めたところ、0.35 μ J/cm²であり、残留電位 V_R は-6Vであった。

【0116】電荷輸送材として実施例-4で得られた1, 2, 4-トリリス(β -(p-N, N-ジエチルアミノスチリル))ベンゼンの代わりに、前記の製造方法(特開平2-84657号公報)により得られた同一の1, 2, 4-トリリス(β -(p-N, N-ジエチルアミノスチリル))ベンゼンを使用した以外は、上記と同様に電子写真感光体を作製し、性能評価を行った。その結果、 V_0 、 V_5 、 $E_{1/2}$ 、 V_R はそれぞれ-790V、-720V、0.42 μ J/cm²、-18Vであった。

【0117】試験例-2

電荷輸送材として実施例-4で得られた1, 2, 4-トリリス(β -(p-N, N-ジエチルアミノスチリル))ベンゼンの代わりに、実施例-5で得られた1, 2, 4-トリリス(β -(p-N, N-ジフェニルアミノスチリル))ベンゼンを使用した以外は、試験例-1と同様に電子写真感光体を作製し、性能評価を行った。その結果、 V_0 、 V_5 、 $E_{1/2}$ 、 V_R はそれぞれ-850V、-825V、0.30 μ J/cm²、-5Vであった。

【0118】電荷輸送材として実施例-5で得られた1, 2, 4-トリリス(β -(p-N, N-ジフェニルアミノスチリル))ベンゼンの代わりに、前記の製造方法(特開平2-84657号公報)により得られた同一の1, 2, 4-トリリス(β -(p-N, N-ジフェニルアミノスチリル))ベンゼンを使用した以外は、上記と同様に電子写真感光体を作製し、性能評価を行った。その結果 V_0 、 V_5 、 $E_{1/2}$ 、 V_R はそれぞれ-805V、-740V、0.38 μ J/cm²、-12Vであった。

【0119】

【発明の効果】本発明の製造方法は以上述べたように反応がおだやかに進行し、目的とする三置換スチリル化合物を高収率、高純度で得ることができた。さらには感光特性においても高感度、残留電位の低下が達成できた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 0 7 C 17/28				
25/24		9280-4H		
41/30				
43/215		8619-4H		
209/68				
211/50		6917-4H		
211/54		6917-4H		
211/57		6917-4H		
C 0 7 D 209/80		9283-4C		
213/127		6701-4C		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			